



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 15 JUIN 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Martine PLANCHE

Best Available Copy



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

ter depot

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

benfa
N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 • W / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE 1 SEPT 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0310350 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 01 SEP. 2003		<input checked="" type="checkbox"/> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET JP COLAS 37 Avenue Franklin Roosevelt 75008 PARIS	
Vos références pour ce dossier (facultatif) DB4328/FR/JS			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Pièce crue destinée à la fabrication d'un produit réfractaire fritté présentant un comportement au bullage amélioré			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN	
Prénoms			
Forme juridique		Société par actions simplifiée	
N° SIREN		3 4 4 4 3 6 2 2 5	
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	Les Miroirs 18 Avenue d'Alsace	
	Code postal et ville	92 400 COURBEVOIE	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE 1 SEPT 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0310350		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 210502	
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu) Nom Prénom Cabinet ou Société N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel Adresse Rue Code postal et ville Pays N° de téléphone (facultatif) N° de télécopie (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		CABINETJP COLAS 37 Avenue Franklin D. Roosevelt 75 010 18 PARIS FRANCE			
7 INVENTEUR (S) Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)			
8 RAPPORT DE RECHERCHE Établissement immédiat ou établissement différé Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) <input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non			
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG [] [] [] [] []			
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS Le support électronique de données est joint La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>			
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) E. POIDATZ - CPI 92-1199		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. ROCHET			

L'invention se rapporte à un produit réfractaire fritté alumineux, à un procédé de fabrication de ce produit réfractaire, et à une pièce crue, ou « préforme », destinée à être frittée pour obtenir ce produit réfractaire.

5 Parmi les produits réfractaires, on distingue les produits fondus et coulés et les produits frittés.

A la différence des produits frittés, les produits fondus et coulés comportent le plus souvent une phase vitreuse intergranulaire reliant des grains cristallisés. Les problèmes posés par les produits frittés et par les produits fondus et coulés, et les
10 résolutions techniques adoptées pour les résoudre, sont donc généralement différents. Une composition mise au point pour fabriquer un produit fondu et coulé n'est donc pas *a priori* utilisable telle quelle pour fabriquer un produit fritté et réciproquement.

Les produits frittés sont obtenus par mélange de matières premières
15 appropriées puis mise en forme à cru de ce mélange et cuisson de la forme crue résultante à une température et pendant un temps suffisants pour obtenir le frittage de cette forme crue. Cette cuisson peut s'effectuer dans des fours de cuisson ou bien *in situ* dans le four de verrerie pour les produits vendus crus ou non façonnés.

Les produits frittés, selon leur composition chimique et leur mode de
20 préparation, sont destinés à des industries très variées.

Parmi les produits frittés, les produits alumine-zircone-silice, couramment appelées AZS, ainsi que les produits dits alumineux sont utilisés dans les zones des fours de fusion du verre.

Les produits tels que ceux décrits dans FR 2 552 756 au nom de Emhart
25 Industries conviennent généralement bien. Des produits tels que le BPAL, le ZA33 ou le ZIRAL, produits et commercialisés par Saint-Gobain SefPro sont également particulièrement bien adaptés et aujourd'hui très largement utilisés. Cependant, avec certaines compositions de verre récentes, la formation de bulles a été observée. Ces bulles sont générées au contact des produits réfractaires constituant le four et sont
30 ensuite piégées dans le verre donnant lieu à des défauts rédhibitoires.

Il existe donc un besoin pour un produit fritté induisant un phénomène de bullage réduit et utilisable dans les fours de verrerie. La présente invention vise à satisfaire ce besoin.

A cet effet, l'invention propose une pièce crue ayant la composition chimique minérale moyenne, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux, suivante :

- 5 $40 \% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 94 \%$,
 $0 \% \leq \text{ZrO}_2 \leq 41 \%$,
 $3 \% \leq \text{SiO}_2 \leq 22 \%$,
 $1 \% < \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$.

Comme nous le verrons plus loin, avantageusement, les produits réfractaires frittés obtenus à partir de cette pièce crue induisent un phénomène de
10 bullage réduit.

Selon d'autres caractéristiques préférées de l'invention :

- $\text{TiO}_2 \geq 2\%$.
- La teneur totale $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ est inférieure ou égale à 5%. En effet, au delà de cette valeur, les phases cristallines principales
15 peuvent être modifiées, entraînant une dégradation d'autres propriétés des produits (résistance à la corrosion ou lâcher de défauts par exemple).
- La teneur totale en $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ est supérieure à 1%; de préférence à 2%, de préférence encore à 3%, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux. Avantageusement, une teneur élevée en Y_2O_3
20 + $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ améliore en effet le comportement au bullage du produit.
- La teneur d'au moins un oxyde parmi Y_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Sb_2O_3 , Yb_2O_3 et Na_2O , de préférence parmi Y_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Sb_2O_3 , et Yb_2O_3 , de préférence encore parmi Y_2O_3 et TiO_2 , est supérieure à 1%, de préférence à 2%, de préférence
25 encore à 3%, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux. TiO_2 et Y_2O_3 sont les oxydes préférés parmi Y_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Sb_2O_3 , Yb_2O_3 et Na_2O . En effet, ils permettent d'obtenir de très bons résultats à un coût réduit. En revanche, l'emploi de Na_2O peut être préjudiciable vis-à-vis de la faisabilité industrielle, la formation possible de néphéline ($2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{Na}_2\text{O}$) pouvant conduire à des
30 défauts.

L'invention se rapporte également à un produit réfractaire obtenu par frittage d'une pièce crue selon l'invention, et ayant donc une composition chimique minérale moyenne en oxydes conforme à celle d'une pièce crue selon l'invention.

En effet, la composition en oxydes du produit fritté est sensiblement égale à
5 celles de la pièce crue et du mélange de départ.

L'invention concerne aussi l'utilisation d'un produit réfractaire selon l'invention dans une zone d'un four de verrerie, en particulier pour la fabrication de verre sodocalcique (SCC) ou extra-blanc (SCEB).

L'invention concerne enfin un procédé de fabrication d'un produit réfractaire
10 fritté comportant au moins les étapes successives suivantes :

- a) préparation d'une pièce crue selon l'invention à partir d'un mélange de matières premières dans lequel a été ajoutée une quantité supérieure à 1 % d'un constituant constitué par un ou plusieurs des oxydes parmi Y_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Sb_2O_3 , Yb_2O_3 et Na_2O , en pourcentage en poids sur
15 la base des oxydes minéraux,
- b) frittage de ladite pièce crue.

Avantageusement, en ajoutant une quantité supérieure à 1 % d'un constituant comportant au moins un oxyde parmi Y_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Sb_2O_3 , Yb_2O_3 et Na_2O , on s'assure que cette quantité dépasse 1 % dans le produit fabriqué, quel que
20 soit le taux d'impuretés des matières premières utilisées.

Par « pièce crue », on entend la pièce avant frittage. Le frittage correspond à la consolidation thermique du matériau. Il s'accompagne généralement d'une diminution de la porosité et d'un retrait dimensionnel. La pièce crue est classiquement constituée d'oxydes minéraux (composition chimique minérale), d'eau
25 et de composés organiques (liants) permettant d'assurer la tenue mécanique de la pièce. L'eau et les liants organiques sont éliminés au cours du cycle thermique de frittage.

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés dans le but d'illustrer l'invention.

30 Dans ces exemples, les matières premières employées ont été choisies parmi :

- des grains de taille comprise entre 0 et 20 mm, obtenus par broyage de produits réfractaires électrofondus tels que l'ER-1681 ou l'ER-1711, produits et

- commercialisés par la Société Européenne des Produits Réfractaires. Ces produits contiennent en pourcentage en poids, sur la base des oxydes : 32 à 54% de ZrO_2 , 36 à 51% d' Al_2O_3 , 2 à 16% de SiO_2 et 0,2 à 1,5% de Na_2O ;
- des grains d'alumine tabulaire contenant plus de 99% d'alumine et dont la taille est comprise entre 40 μm et 3,5 mm ;
 - des grains de mullite fondue ou frittée, par exemple une poudre qui contient 76,5% d' Al_2O_3 et 22,5% de SiO_2 et dont la grosseur des particules varie de 0,7 à 3 mm ;
 - des produits à forte teneur en zircone, tels que la CS10 ou la CC10, commercialisées par la Société Européenne des Produits Réfractaires. Ces produits contiennent plus de 99% de ZrO_2 et le diamètre médian (D50) des particules de zircone est de 3,5 μm ;
 - de l'alumine réactive, ou un mélange d'alumines réactives, contenant plus de 99% d' Al_2O_3 , le diamètre médian des particules d'alumine réactive pouvant varier de 0,5 μm à 3 μm ;
 - de l'alumine électrofondue dont les particules ont une taille comprise entre 0,04 et 0,5 mm ;
 - de la fumée de silice commercialisée par la Société Européenne des Produits Réfractaires. Cette silice vitreuse contient plus de 93% de silice (SiO_2) et se présente sous la forme d'une poudre dont les particules ont un diamètre médian de 1 μm maximum ;
 - un ciment hydraulique ou un mélange de différents ciments ; on préfère utiliser un ciment à forte teneur en alumine, tel que le CA25 de la société Alcoa. Le CA25 contient plus de 78% d' Al_2O_3 et moins de 19% de CaO .
 - du zircon sous forme de sable ou bien micronisé et contenant 33% de silice,
 - de l'oxyde d'yttrium, de titane, de vanadium, d'ytterbium et/ou d'antimoine de pureté supérieure à 99%,
 - du carbonate de calcium Na_2CO_3 .

Des blocs réfractaires frittés ont été fabriqués selon un procédé comportant classiquement les étapes suivantes :

- a) préparation d'un mélange de matières premières,
- b) formation d'une pièce crue à partir dudit mélange,
- c) frittage de ladite pièce crue.

A l'étape a), les matières premières ont été dosées de manière que le mélange ait la composition chimique minérale pondérale moyenne désirée, puis

mélangées en présence d'eau et d'au moins un dispersant, par exemple un phosphate de sodium.

5 Le mélange a ensuite été coulé dans un moule de dimensions 230 mm x 114 mm x 64 mm de manière à former une pièce crue ayant une résistance mécanique suffisante pour pouvoir être manipulée.

La pièce crue a alors été frittée à une température comprise entre 1300°C et 1500°C, de manière à former un bloc réfractaire.

10 Sur les différents exemples de blocs réalisés, des échantillons ont été prélevés pour réaliser des tests de bullage. L'échantillon de produit réfractaire constitue un creuset dont l'épaisseur des parois est de 5 mm, de diamètre intérieur de 30 mm.

Dans ce test, l'échantillon contient du verre. Le type de verre est indiqué dans le tableau 1. Il peut s'agir d'un verre sodocalcique classique (SCC) ou extra-blanc (SCEB).

15 Le creuset contenant le verre est ensuite porté à la température souhaitée (1250°C pour le SCC et 1150-1250°C pour le verre SCEB) sous air pendant 30 heures pour reproduire les conditions de température et d'atmosphère caractéristiques des conditions d'utilisation industrielles.

20 On mesure ensuite l'indice de bullage (IB), compris entre 1 (minimum de bullage) et 10 (bullage intense), correspondant au nombre de bulles de gaz emprisonnées dans le verre après refroidissement. L'indice de bullage est considéré comme bon s'il est inférieur ou égal à 5.

25 L'analyse chimique de différents produits testés et les résultats des tests sont donnés dans le tableau 1. L'analyse est une analyse chimique moyenne, donnée en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux. Le complément correspond à CaO et aux impuretés telles que MgO, K₂O et Fe₂O₃.

Tableau 1

Test	Al ₂ O ₃ (%)	ZrO ₂ (%)	SiO ₂ (%)	Ajout	Ajout (%)	Verre	IB
1	75,5	10,5	12,5		0	SCEB	9
2	75,0	10,5	12,5	Y ₂ O ₃	0,5	SCEB	9
3	74,5	10,5	12,5	Y ₂ O ₃	1	SCEB	5
4	74,0	10,5	12,5	Y ₂ O ₃	1,5	SCEB	4
5	73,5	10,5	12,5	Y ₂ O ₃	2	SCEB	2
6	72,5	10,5	12,5	Y ₂ O ₃	3	SCEB	2
7	71,5	10,5	12,5	Y ₂ O ₃	4	SCEB	2
8	70,5	10,5	12,5	Y ₂ O ₃	5	SCEB	2
9	70,0	19,0	10,0		0	SCEB	9
10	68,0	19,0	10,0	Y ₂ O ₃	2	SCEB	5
11	67,0	19,0	10,0	Y ₂ O ₃	3	SCEB	5
12	53,0	28,5	16,0		0	SCEB	6
13	51,0	28,5	16,0	Y ₂ O ₃	2	SCEB	5
14	93,0	0,0	6,0		0	SCEB	8
15	91,5	0,0	6,0	Y ₂ O ₃	1,5	SCEB	5
16	91,0	0,0	6,0	Y ₂ O ₃	2	SCEB	5
17	91,0	0,0	6,0	Y ₂ O ₃	2	SCEB	5
18	90,0	0,0	6,0	Y ₂ O ₃	3	SCEB	5
19	89,0	0,0	6,0	Y ₂ O ₃	4	SCEB	5
20	93,0	0,0	6,0		0	SCC	6
21	92,0	0,0	6,0	Y ₂ O ₃	1	SCC	5
22	91,0	0,0	6,0	Y ₂ O ₃	2	SCC	5
23	90,0	0,0	6,0	Y ₂ O ₃	3	SCC	4
24	89,0	0,0	6,0	Y ₂ O ₃	4	SCC	4
25	48,0	30,0	20,0		0	SCEB	7
26	46,0	30,0	20,0	Y ₂ O ₃	2	SCEB	3
27	45,0	30,0	20,0	Y ₂ O ₃	3	SCEB	3
28	45,0	28,0	22,0	Y ₂ O ₃	3	SCEB	3
29	42,0	33,0	20,0	Y ₂ O ₃	3	SCEB	3

Tableau 1 (suite)

Test	Al ₂ O ₃ (%)	ZrO ₂ (%)	SiO ₂ (%)	Ajout	Ajout (%)	Verre	IB
30	91,5	0,0	6,0	TiO ₂	1,5	SCEB	7
31	91,0	0,0	6,0	TiO ₂	2	SCEB	5
32	90,0	0,0	6,0	TiO ₂	3	SCEB	3
33	88,5	0,0	6,0	TiO ₂	4,5	SCEB	3
34	40,0	32,0	22,0	TiO ₂	4,0	SCEB	4
35	92,0	0,0	6,0	Sb ₂ O ₃	1,0	SCEB	5
36	90,0	0,0	6,0	Sb ₂ O ₃	3	SCEB	2
37	89,0	0,0	6,0	Sb ₂ O ₃	4,0	SCEB	2
38	91,5	0,0	6,0	V ₂ O ₃	1,5	SCEB	4
39	90,5	0,0	6,0	V ₂ O ₃	2,5	SCEB	4
40	91,0	0,0	6,0	Yb ₂ O ₃	1,0	SCEB	4
41	90,0	0,0	6,0	Yb ₂ O ₃	2,0	SCEB	3
42	92,0	0,0	6,0	Na ₂ O	1,0	SCEB	5
43	90,5	0,0	6,0	Na ₂ O	2,5	SCEB	5
44	93,0	0,0	4,0	Y ₂ O ₃	2,0	SCC	4
45	94,0	0,0	4,0	Y ₂ O ₃	1	SCC	5
46	90,0	0,0	5,0	TiO ₂	4,0	SCEB	3
47	71,5	10,5	12,5	Y ₂ O ₃ (2)+TiO ₂ (2)	4,0	SCEB	2
48	70,5	10,5	12,5	Y ₂ O ₃ (3)+Sb ₂ O ₃ (2)	5,0	SCEB	2
49	98,5	0,0	5,0	Y ₂ O ₃ (2,5)+Yb ₂ O ₃ (2)	4,5	SCEB	3
50	40	40	15	Y ₂ O ₃	3	SCEB	3
51	42	37	16	Y ₂ O ₃	3	SCEB	4
52	95	0	3	Y ₂ O ₃	2	SCC	5

5 Ces exemples permettent de constater qu'un ajout total d'un ou plusieurs des oxydes Y₂O₃, V₂O₅, TiO₂, Sb₂O₃, Yb₂O₃, et Na₂O au-delà de 1 % et, de préférence, au delà de 1,5% permet de réduire le bullage et ainsi de diminuer considérablement la formation de défauts dans le verre.

10 La comparaison des exemples 14 et 30 permet de constater que l'ajout de 1,5% de TiO₂ a un effet positif sur l'indice de bullage. La comparaison des exemples 30 et 31 montre cependant qu'une teneur en TiO₂ supérieure à 2 % est préférable

quand TiO_2 constitue le seul oxyde parmi Y_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Sb_2O_3 , Yb_2O_3 , et Na_2O à avoir été ajouté.

L'analyse cristallographique des produits de l'invention révèle une phase principale de corindon, éventuellement associée à de la mullite et de la zircon.

- 5 Par ailleurs, lorsque la zircon est présente, on trouve de la zircon sous forme monoclinique ou quadratique. Ainsi, les teneurs en $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ de l'invention sont-elles insuffisantes pour stabiliser complètement la zircon. De plus, on constate que ces oxydes permettent de diminuer le bullage sur des produits alumineux ne contenant pas de zircon.
- 10 L'invention n'est donc pas liée à une stabilisation de la zircon.

Sans être lié par aucune théorie, la Demanderesse explique les performances des produits selon l'invention de la manière suivante.

- Il est connu que la mullite résulte d'une réaction de l'alumine et de la silice lors de l'étape de frittage. La présence, dans la pièce crue, d'un ou plusieurs des oxydes parmi Y_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Sb_2O_3 , Yb_2O_3 , et Na_2O permettrait de limiter
- 15 avantageusement la disponibilité de l'alumine et/ou la silice susceptible de réagir pour former de la mullite dans la fraction fine (grains inférieurs à 50 μm). La formation de mullite serait donc diminuée.

Or, la mullite dans la fraction fine favorise le phénomène de bullage.

- 20 Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée au mode de réalisation décrit et représenté fourni à titre d'exemple illustratif et non limitatif.

REVENDEICATIONS

1. Pièce crue ayant la composition chimique minérale moyenne suivante, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux :
5 $40 \% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 94 \%,$
 $0 \% \leq \text{ZrO}_2 \leq 41 \%,$
 $3 \% \leq \text{SiO}_2 \leq 22 \%,$
 $1 \% < \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}.$
2. Pièce crue selon la revendication 1, caractérisée en ce que, en pourcentage en
10 poids sur la base des oxydes minéraux,
 $\text{TiO}_2 \geq 2\%.$
3. Pièce crue selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,
 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} \leq 5\%.$
- 15 4. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,
 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} > 2\%.$
5. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,
20 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} > 3\%.$
6. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux, d'au moins un oxyde parmi Y_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Sb_2O_3 , Yb_2O_3 et Na_2O est supérieure à 1 %.
- 25 7. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux, d'au moins un oxyde parmi Y_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Sb_2O_3 , Yb_2O_3 et Na_2O est supérieure à 2 %.

8. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux, d'au moins un oxyde parmi Y_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Sb_2O_3 , Yb_2O_3 et Na_2O est supérieure à 3 %.

5 9. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,

$$Y_2O_3 \geq 1\%.$$

10. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,

10 $Y_2O_3 \geq 2\%.$

11. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,

$$Y_2O_3 \geq 3\%.$$

12. Produit réfractaire fritté obtenu par frittage d'une pièce crue selon l'une
15 quelconque des revendications précédentes.

13. Utilisation d'un produit réfractaire fritté selon la revendication 12 dans une zone terminale d'un four de verrerie, en particulier pour la fabrication de verre sodocalcique (SCC) ou extra-blanc (SCEB).

14. Procédé de fabrication d'un produit réfractaire fritté comportant au moins les
20 étapes successives suivantes :

- a) préparation d'une pièce crue selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 à partir d'un mélange de matières premières dans lequel a été ajoutée une quantité supérieure à 1 % d'un constituant constitué par un ou plusieurs des oxydes parmi Y_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Sb_2O_3 , Yb_2O_3 et Na_2O , en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,
25 b) frittage de ladite pièce crue.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

INV

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		DB4328/FR/JS
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03/0556
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
Pièce crue destinée à la fabrication d'un produit réfractaire fritté présentant un comportement au bullage amélioré		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Les Miroirs 18 Avenue d'Alsace 92400 COURBEVOIE FRANCE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	AVEDIKIAN
	Prénoms	Richard
	Adresse	Rue
		Av. Alphonse Daudet
		Code postal et ville
		18 14 14 10 ROBION
	Société d'appartenance (facultatif)	
2	Nom	BOUSSANT-ROUX
	Prénoms	Yves
	Adresse	Rue
		1350 Chemin de la Verdière
		Code postal et ville
		18 14 11 10 MONTFAVET
	Société d'appartenance (facultatif)	
3	Nom	GUIGONIS
	Prénoms	Jacques
	Adresse	Rue
		250 Chemin Puy Redon
		Code postal et ville
		18 14 12 10 PERNES LES FONTAINES
	Société d'appartenance (facultatif)	
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) ~ 1 SEP, 2003		
E. POIDATZ - CPI 92-1199		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.